

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10072568 A**

(43) Date of publication of application: **17.03.98**

(51) Int. Cl.

C09D175/04

B65B 33/04

C09D171/02

(21) Application number: **09152637**

(22) Date of filing: **10.06.97**

(30) Priority: **10.06.96 IT 96MI 1178**

(71) Applicant: **AUSIMONT SPA**

(72) Inventor: **MARCHETTI ROBERTA
MASSIMO MALAVASI**

(54) PERFLUOROPOLYMER-BASED COATING

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating compsn. which is excellent in resistances to graffiti and solvents and in properties not to adsorb dust by compounding a specific polyisocyanate-functional perfluoropolyether prepolymer, a hydroxyl-terminated (per)fluoropolyether, and a diluent each in a specified amt.

SOLUTION: This compsn. comprises specified amts. of a polyisocyanate- functional (per)fluoropolyether

prepolymer, a dihydroxy-functional (per) fluoropolyether having terminal groups each represented by $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CF}_2\text{CFXCH}_2\text{OH}$, or $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$, and a diluent. The prepolymer is obtd. by the reaction of a dihydroxy-functional (per)fluoropolyether having terminal $-\text{CH}_2\text{OH}$ groups each bonded through a bridging group, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x$ (wherein x is 0-6), to a (per)fluoroalkylene group [e.g. CF_2 , CF_2CFX (wherein X is F or Cl), or $\text{CF}(\text{CF}_3)$] with a polyisocyanate having a cyanurate ring.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-72568

(43)公開日 平成10年(1998) 3月17日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|----------------|--------|
| C 0 9 D 175/04 | | | C 0 9 D 175/04 | |
| B 6 5 B 33/04 | | | B 6 5 B 33/04 | |
| C 0 9 D 171/02 | | | C 0 9 D 171/02 | |

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 20 頁)

| | | | |
|-------------|-----------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平9-152637 | (71)出願人 | 392001645 オーシモント エス. ピー. エー. AUSIMONT SOCIETA PE R AZIONI イタリア、ミラノ、フォロ ブオナパル ト、31 |
| (22)出願日 | 平成9年(1997) 6月10日 | (72)発明者 | ロベルタ マルチェッティ イタリア、パヴィア、ヴォジェラ、ヴィア 1° マッギオ 5ノイー |
| (31)優先権主張番号 | M I 9 6 A 0 0 1 1 7 8 | (72)発明者 | マッシモ マラヴァッシ イタリア、ミラノ、ヴィア サンタ マル タ 13 |
| (32)優先日 | 1996年 6月10日 | (74)代理人 | 弁理士 野河 信太郎 |
| (33)優先権主張国 | イタリア (I T) | | |

(54)【発明の名称】 ペルフルオロポリマー類に基づくコーティング

(57)【要約】

【解決手段】 A) ヒドロキシ官能を有する二官能性の
(ペル)フルオロポリエーテルと、シアヌレート環を含
有するポリイソシアネートとの反応によって得ることが
できる (ペル)フルオロポリエーテルプレポリマー A
1) の10～60重量%、B) i) 二官能性ヒドロキ
シ官能末端を有する (ペル)フルオロポリエーテル、i
i) ポリ官能性ヒドロキシ官能末端を有する (ペル)フ
ルオロポリエーテル、iii) 低い予備重合度を有する
A) で定義した (ペル)フルオロポリエーテルのプレポ
リマー、0. 1～50重量%、及びC) 希釈溶剤の10
～90重量%からなる組成物の保護コーティングへの使
用。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記（以下重量％）

A) ヒドロキシ官能を有する二官能性（任意にポリ官能性）の（ペル）フルオロポリエーテルと、任意にモノ官能性（ペル）フルオロポリエーテルとの混合〔そのフルオロポリエーテルは（ペル）フルオロアルキル基 CF_2 又は CF_2CFX ($\text{X}=\text{Cl}$ または F) 又は $\text{CF}(\text{CF}_3)$ と任意にブリッジ結合基 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\text{CO}}$ (CO は $0\sim 6$ 、好ましくは $0\sim 2$ の整数) を介して直接結合した $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基を有する〕と、

（ $10\sim 80\%$ の間好ましくは $50\sim 80\%$ より好ましくは $60\sim 70\%$ の間の過剰のイソシアネート基を利用し、 HDI 、 IPDI または他のモノマージイソシアネートのシクロ3量体化で得ることが好ましい）シアヌレート環を含有するポリイソシアネートとの反応によって得ることができるポリシアネート官能を有する（ペル）フルオロポリエーテルプレポリマー A1) の $10\sim 60\%$ 、〔但し、上記フルオロポリエーテルプレポリマー A1) は、イソシアヌレート環を含有する非フルオロ化ポリイソシアネート及び／または水素化ポリイソシアネートのプレポリマー A2) によって一部又は全部を置換することができる〕；

B) i) $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CFXCH}_2\text{OH}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 F) または $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ のタイプの二官能性ヒドロキシ官能末端を有する（ペル）フルオロポリエーテル、

ii) 上記のタイプの末端を少なくとも5重量％（好ましくは10重量％）含有するポリ官能性ヒドロキシ官能末端を有する（ペル）フルオロポリエーテル、

iii) $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CFXCH}_2\text{OH}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 F) または $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ タイプの遊離ヒドロキシ素を残存するような低い予備重合度を有する A) で定義した（ペル）フルオロポリエーテルのプレポリマー（但し、成分 A) が 0% のとき単独で使用できる）、〔上記 i) ～ iii) は相互に混合されてもよく、モノ官能性ヒドロキシ官能末端および／または多官能性ヒドロキシ官能末端を有するモノまたはポリ官能性（ペル）フルオロポリエーテルとの混合、および／または低分子量のジオールおよび／または水素化ポリオール（好ましくはトリメチロールプロパンまたはポリカプロラクトントリオール）との混合でもよい〕の $0.1\sim 50\%$ 、及び

C) 希釈溶剤（好ましくは、ケトン、エステル、ヘテロアルコールエステル、芳香族及びより好ましくは脂環族及び脂肪族炭化水素の群に属する）の $10\sim 90\%$ （好ましくは $15\sim 50\%$ ）からなる組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項2】 （ペル）フルオロ化ジオールの末端 $-\text{CH}_2\text{OH}$ が $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ のタイプである請求項1による組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項3】 A) に挙げたポリシアネートが HDI 及び／または IPDI のシクロ三量体化によって得られる請求項1または2による組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項4】 イソシアネート基の過剰が $20\sim 60\%$ の間である請求項1～3のいずれか1つによる組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項5】 フルオロポリエーテルのプレポリマー A) がイソシアネート基を含有する非フルオロ化水素化ポリイソシアネート及び／又はポリイソシアネートプレポリマーで全体が置換されてなる請求項1～4のいずれか1つによる組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項6】 ヒドロキシ末端を有する（ペル）フルオロポリエーテルが繰り返し単位としてタイプ $-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ (R_4 と R_5 は同一又は異なって H 、 Cl 、 F 又は $\text{C}_1\sim 4$ のペルフルオロアルキル)、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CFYO}-$ または (Y は F または CF_3) の1以上のオキシフルオロアルキレン単位の配列からなる請求項1～5のいずれか1つによる組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項7】 二官能性または多官能性のヒドロキシ末端を有する（ペル）フルオロポリエーテルが $500\sim 5000$ の数平均分子量を有する請求項1～6のいずれか1つによる組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項8】 数平均分子量が $700\sim 1500$ である請求項7による組成物への保護コーティングへの使用。

【請求項9】 （ペル）フルオロポリエーテルが繰り返し単位として次の群に属する配列 a) $-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{m'}-(\text{CFYO})_{n'}-$ 〔式中単位 $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})$ と (CFYO) は鎖に沿って統計的に分布した（ペル）フルオロオキシアリレン単位を示し、 m' と n' は上で示した分子量を与えるような整数で、 n' が0でないとき m'/n' は $5\sim 40$ の間であり、 Y は F または CF_3 で、 n' は0でもありうる、フルオロポリオキシアリレン鎖内の上記単位は、ブリッジ結合基 $-\text{O}-\text{R}'_f-\text{O}-$ (R'_f は C) で定義されたと同一意味) で互いに任意に結合できる〕

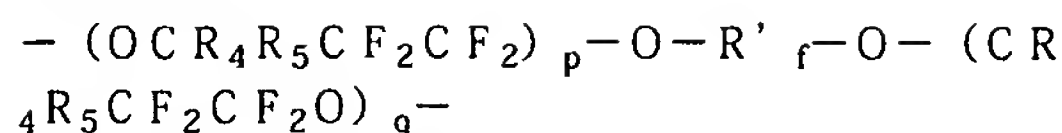
b) $-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{p'}-(\text{CFYO})_{q'}-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{t'}-$

〔式中 p' と q' は p'/q' が $3\sim 0.3$ 好ましくは $2.7\sim 0.5$ の範囲でかつ分子量が上記の範囲であるような整数、 t' は m' の意味を有する整数で、 Y は F または CF_3 、 t' は0であることができ、 $q'/q'+p'+t'$ は $1/10$ より小さいか等しく、 t'/p' 比は $0.2\sim 6$ 〕

c) $-\text{CF}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$

〔式中 R_4 と R_5 は同一または異なり H 、 Cl または（ペル）フルオロアルキル（例えば $1\sim 4$ の炭素原子含有）、分子量は上で示したとき値で、フルオロポリオキシアリレン単位内の上記単位は、互いに次のように

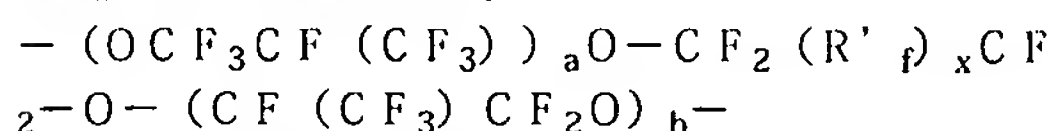
結合される。



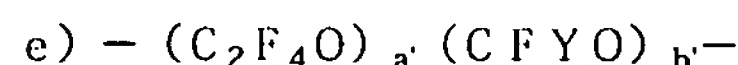
(R' はフルオロアルキレン基(例えば1~4の炭素原子含有)、 p と q は0~200の整数、 $p+q$ は少なくとも1であり、分子量が上記した値であるような整数)、



(この単位は、次のようにフルオロポリオキシアルキレン鎖内に互いに結合する。

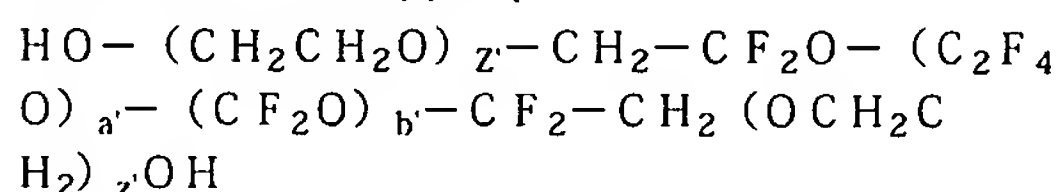


(R' は上記と同一意味、 x は0または1、 a と b は整数で、 $a+b$ は少なくとも1で、分子量が上で示した範囲であるような整数である)



(式中 a' と b' は分子量が上で示した範囲であるような整数で、 a'/b' は5~0.3好ましくは4.5~0.5より好ましくは2.7~0.5の範囲で、 Y は上記と同一意味)。からなる請求項1~8のいずれか1つによる組成物の保護コーティングへの使用。

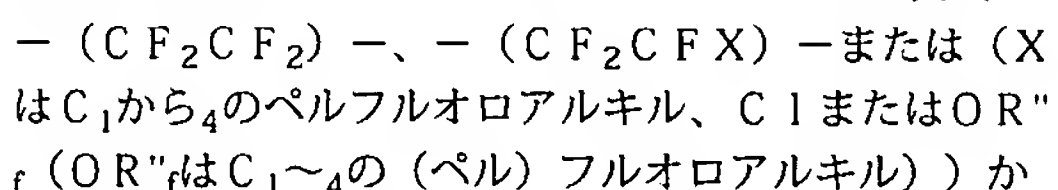
【請求項10】 ヒドロキシ末端を有する(ペル)フルオロポリエーテルが次の式



(Z' は存在するとき0~4)である請求項9による組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項11】 Z' が0である請求項10による組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項12】 モノ、ジまたはポリ官能性ヒドロキシ末端を有する(ペル)フルオロポリエーテルが次式



【請求項13】 フルオロ化ジオールが請求項1~11の(ペル)フルオロポリエーテルの分子量に対して約半分の分子量を有する請求項12による組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項14】 (ペル)フルオロポリエーテル構造を有するA)で示したポリヒドロキシフルオロ化合物が、主鎖につながるエポキシ基を有する(ペル)フルオロポリエーテルを原料とし、熱異性化によるアシルフルオロリドCOFとし、これを対応するメチルエステルCOOCH₃にエステル化し、次いでNaBH₄で還元して対応するアルコールCH₂OHを得;または二官能性

((ペル)フルオロ化ジオールとグリシドールとの塩基触媒化反応により(但しもとの二官能性ジオールの-CF₂、-CF₂CFX (X=C1, F)または-CF(CF₃)に結合したいくらかの遊離CH₂OHを故意に未変化で残す)によってつくられる請求項1~12のいずれか1による組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項15】 B)が2~50モル%で遊離ヒドロキシ官能を有する低プレポリマー化度でのプレポリマーである請求項1~14のいずれか1つによる組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項16】 抗帯電性、汚染除去及び非吸塵特性をも示す請求項15による組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項17】 成分A)、B)、C)とが予備混合され単一包装の一分系ペイントとして利用される請求項1~16のいずれか1つによる組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項18】 0.05~0.4重量%の範囲で禁止剤が添加される請求項17による組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項19】 触媒が0.1~2重量%の量で添加される請求項17または18による組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項20】 C)の量が15~25重量%である請求項1~15のいずれか1つによる組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項21】 C)が60~90重量%からなり噴霧剤を15~20重量%を含むエアロゾールで用いられる請求項1~20のいずれか1つによる組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項22】 顔料及び充填剤のような添加剤が加えられる請求項1~21のいずれか1つによる組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項23】 添加剤が10ミクロン以下の大きさで15容量%で添加される請求項22による組成物の保護コーティングへの使用。

【請求項24】 請求項1~23のいずれか1つによって得ることができる保護コーティング。

【請求項25】 B)が請求項11の(ペル)フルオロポリエーテルである請求項22による組成物の保護コーティング。

【請求項26】 B)の多官能性フルオロ化樹脂(好ましくはテトラロール)がメラミンで架橋される、請求項15、20~30のいずれかによる保護コーティングの使用。

【請求項27】 水素化コーティングと請求項20と26によるフルオロ化コーティングとの合溶化添加剤及び付着促進剤として、B)および/またはA)に定義しブロック化されたNCO基を有するプレポリマーを反応させることによって得ることができるフルオロ化プレポリ

マーの使用。

【請求項28】 請求項27によって得ることができる相溶化剤。

【請求項29】 メラミンで架橋されたB)の多官能性フルオロ化樹脂(好ましくはテトラオール)が、A)および/またはB)のメラミン及びプレポリマーでウレタン/メラミンにより混合架橋され、NCO基のブロック化剤でブロックされる請求項26による保護コーティングの使用。

【請求項30】 B)のフルオロ化樹脂が、脂肪族非フルオロ化ジオールとメラミンのアクダトにより架橋される請求項15、20～23のいずれかによる保護コーティングの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はイソシアノ末端を有する(ペル)フルオロポリエーテル類に基づく組成物及びヒドロキシ官能価を有する(ペル)フルオロポリエーテル類の各種含量を持ったその組成物に関し、通常、建築物、土台、車、木材、基体の一般の保護に使用される材料のコーティングと保護、インク、スプレー又は塗布塗料、着色チョークの使用に原因するゴミや腐食に対するコーティングに使用され、高落書き抵抗性(anti-graffiti)、耐溶剤性、非吸塵性、汚染除去性(stain release)が組み合わされた改良特性を有するコーティングとして使用できる。

【0002】本発明は上記した特性のすべてを与える室温硬化(RTC)コーティングの第1の例を含むものである。本発明によれば上記したすべての改良特性と特に車に対して適する非常に高い耐引掻性(光沢保持)を与える組成物が含まれる。

【0003】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】米国特許第5,426,142号は水ベースのポリマーの製造に関し、そのポリマーは反応性の官能基を有し、木材、ガラス、金属、石材のコーティングとして利用され、コーティングは耐久性、靱性、耐溶剤性、耐吸塵性、耐落書き性について改良された特性を有するものである。

【0004】その組成物はアセトアセテート官能基を含有するポリマーとアミノシランを混合することによって得られ、架橋は加水分解と続いての室温での架橋で起こる。製剤内の調整は早期架橋を避けるために、アミノシランを最適の化学当量に調整した量を利用するようにしなければならない。この組成物は安定性で単一包装として利用できる。しかしこれらのポリマーは耐薬品及び耐光酸化性が悪いことである。

【0005】国際特許出願WO90/06958号にはシリコン鎖を含有するポリウレタンの組成物で、汚れの除去特性と海洋源の残渣の除去が容易でまた落書き抵抗特性を有するものが記載されている。米国特許第4,7

81,987号には耐引掻性と落書き抵抗性を有するポリールとメラニンとの架橋によって得られるコーティングが記載されているが、この組成物は室温で架橋しない欠点がある。シリコン又はシリケートベースの落書き抵抗性のコーティングの他の種類が従来技術で知られている。その一つはシリコン又はシリケートとパラフィンを組み合わせ形成されている。しかしながらこれらのコーティングは一般に塗布が困難であるばかりでなく持続性がなく落書きを除去するのに繰り返し処置を必要とする。

【0006】米国特許第4,758,622号には少なくとも芳香族ポリイソシアネート、少なくとも脂肪族ポリイソシアネートと溶剤からなる抗落書き性コーティングが記載されている。しかしそのコーティングは時間とともに脱色するので外観が変化するという欠点があり、従ってその製品は屋外での使用に適さない。抗落書き性を有するフルオロポリエーテルベースのペイントの利用が従来技術で知られている。例えばヨーロッパ特許第6,95772号にはペルフルオロポリマー構造を有するフルオロ化部分とヒドロキシ官能を有する水素化部分で形成されたポリマーベースの溶剤系の使用が記載されている。得られるポリマーはポリイソシアネートと架橋しうる4～6のヒドロキシ官能価を含有している。ヨーロッパ特許第6,665253号(本出願人による)にはフルオロ化部分と任意に水素化部分とからなるフルオロポリエーテルベースのフルオロ化ポリマーで構成された非溶剤系の使用を記載している。これらのポリマーは少なくとも二つのヒドロキシ性官能基を含有し、ポリイソシアネートと架橋性である。

【0007】これらの組成物によって得られる結果は落書き除去の容易さの点には非常に良好ではあるが、少なくとも8時間オーダーでのむしろ長時間での最終的な落書き抵抗性を有する。この時間中処理表面が保護されないと、フレッシュな表面になされた落書きがそれ以上除去されない。従って塗布後に物理的バリヤーで保護する必要としないような非常に短時間で最終特性に到達しえる製品が入手可能になる必要がある。

【0008】高い官能性を有するフルオロ化ポリシアネートの使用が従来技術(米国特許第4863986号及び同第4604420号)で知られている。これらのポリマーは大気中の湿気と反応して架橋し(湿分硬化)高い粘性を示し溶媒蒸発後に基体と良好な接触がある。しかしながらフィルムの最終特性を達するには、フィルムの十分な架橋度を達することに関連して長時間を必要とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本出願人はイソシアネート多官能性末端を有するフルオロ化構成ブロックによって形成された樹脂が単独又は多官能性イソシアネートに関して幅広いモル比でヒドロキシ官能を有するフルオロ

化及び又は水素化合物との異なる組合わせで異なる特性（下記に特定）を有するコーティング用のある範囲のポリマーフィルムを生じ、その各々はコーティングの最終特性並びに塗布技術における利点上の性能の特殊な（従来知られていない）組み合わせを有し、特に落書き抵抗性が短時間で、一般に30分～3時間好ましくは30分～2時間得ることができる、ことを意外にも見出した。

【0010】この発明は、下記（以下重量%）

A) ヒドロキシ官能を有する二官能性任意にポリ官能性（ペル）フルオロポリエーテルと、任意にモノ官能性（ペル）フルオロポリエーテルとの混合〔そのフルオロポリエーテルは（ペル）フルオロアルキル基 CF_2 又は CF_2CFX ($\text{X}=\text{Cl}$ または F) 又は $\text{CF}(\text{CF}_3)$ と任意にブリッジ結合基 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{\text{CO}}$ (CO は 0～6、好ましくは 0～2 の整数) を介して直接結合した $-\text{CH}_2\text{OH}$ 末端基を有する〕と、(NEO/OH 当量比で、10～2の間、好ましくは 5～2.5 の間の過剰のイソシアネート基を利用し、HDI、IPDI または他のモノマーイソシアネートのシクロ 3 量体化で得ることが好ましい) シアヌレート環を含有するポリイソシアネートとの反応によって得ることができるポリシアネート官能を有する（ペル）フルオロポリエーテルプレポリマー A1) の 10～60%、〔但し、上記フルオロポリエーテルプレポリマー A1) は、イソシアヌレート環を含有する非フルオロ化ポリイソシアネート及び/または水素化ポリイソシアネートのプレポリマー A2) によって一部又は全部を置換することができる〕；

B) i) $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CFXCH}_2\text{OH}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 F) または $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ のタイプの二官能性ヒドロキシ末端を有する（ペル）フルオロポリエーテル、

ii) 上記のタイプの末端を少なくとも 5 重量%（好ましくは 10 重量%）含有するポリ官能性ヒドロキシ官能末端を有する（ペル）フルオロポリエーテル、

iii) $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CFXCH}_2\text{OH}$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 F) または $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ タイプの遊離ヒドロキシ素を残存するような低い予備重合度を有する A) で定義した（ペル）フルオロポリエーテルのプレポリマー（但し、成分 A) が 0% のとき単独で使用できる）、〔上記 i)～iii) は相互に混合されてもよく、モノ官能性ヒドロキシ官能末端および/または多官能性ヒドロキシ官能末端を有するモノ又はポリ官能性

（ペル）フルオロポリエーテルとの混合、および/またはは低分子量のジオールまたは水素化ポリオール（好ましくはトリメチロールプロパンまたはポリカプロラクトントリオール）との混合でもよい〕の 0.1～50%、及び

C) 希釈溶剤（好ましくは、ケトン、エステル、ヘテロアルコールエステル、芳香族及びより好ましくは脂環族

及び脂肪族炭化水素の群に属する）の 10～90%、好ましくは 15～50% からなる組成物の高光沢性と DOI（イメージの鮮明度 definition of image）を有する保護コーティングの使用に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】基体に塗布されて得られるポリマーは、各種の技術で架橋される。成分 A) での二官能性ペルフルオロポリエーテルは、繰返し単位としてタイプ $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ （式中 R_4 と R_5 は同一または異なって H 、 Cl または 1～4 の炭素原子を有するペルフルオロアルキル）、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CFY}\text{O}-$ （式中 Y は F または CF_3 ）の 1 以上のオキシフルオロアルキレン単位の配列からなる。特に、利用できるペルフルオロポリエーテルは、一般に 500～5000、より好ましくは 600～1500、さらに好ましくは 700～1300 の数平均分子量を有する。

【0012】（ペル）フルオロポリエーテルは、繰返し単位として、次の群に属する配列からなる。

a) $-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{m'}(\text{CFY}\text{O})_{n'}-$ 〔式中単位 $(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})$ と (CFYO) は鎖に沿って統計的に分布した（ペル）フルオロオキシアルキレン単位を示し、 m' と n' は上で示した分子量を与えるような整数で、 n' が 0 でないとき m'/n' は 5～40 の間であり、 Y は F または CF_3 で、 n' は 0 でもありうる、フルオロポリオキシアルキレン鎖内の上記単位は、ブリッジ結合基 $-\text{O}-\text{R}'_f-\text{O}-$ (R'_f は C) で定義されたと同一意味) で互いに任意に結合できる〕

b) $-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{p'}(\text{CFY}\text{O})_{q'}-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{t'}$

〔式中 p' と q' は p'/q' が 3～0.3 好ましくは 2.7～0.5 の範囲でかつ分子量が上記の範囲であるような整数、 t' は m' の意味を有する整数で、 Y は F または CF_3 、 t' は 0 であることができ、 $q'/q'+p'+t'$ は 1/10 より小さいか等しく、 t'/p' 比は 0.2～6〕

c) $-\text{CF}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$

〔式中 R_4 と R_5 は同一または異なり H 、 Cl または（ペル）フルオロアルキル（例えば 1～4 の炭素原子含有）、分子量は上で示したとき価で、フルオロポリオキシアルキレン単位内の上記単位は、互いに次のように結合される。〕

【0013】 $-(\text{OCR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2)_p-\text{O}-\text{R}'_f-\text{O}-(\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q-$ (R'_f はフルオロアルキレン基（例えば 1～4 の炭素原子含有）、 p と q は 0～200 の整数、 $p+q$ は少なくとも 1 であり、分子量が上記した値であるような整数)、

d) $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}-$

〔この単位は、次のようにフルオロポリオキシアルキレン鎖内に互いに結合する。〕

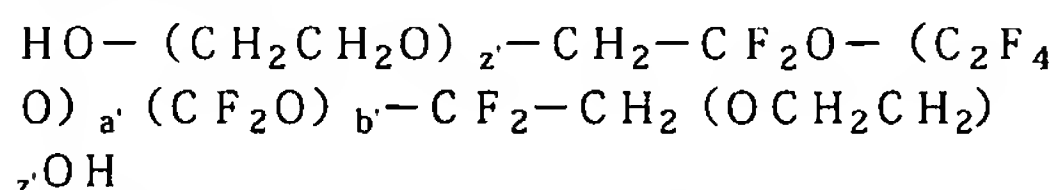
【0014】 $-(OCF_3CF(CF_3))_aO-CF_2(R'_f)_xCF_2O-(CF(CF_3)CF_2O)_b-$
(R'_f は上記と同一意味、 x は0または1、 a と b は整数で、 $a+b$ は少なくとも1で、分子量が上で示した範囲であるような整数である)

e) $-(C_2F_4O)_a(CFY O)_b-$

【式中 a' と b' は分子量が上で示した範囲であるような整数で、 a'/b' は5~0.3好ましくは4.5~0.5より好ましくは2.7~0.5の範囲で、 Y は上記と同一意味)。

【0015】上記した(ペル)フルオロポリエーテルは、公知の方法(例えば米国特許第3,665,041号、同第2,242,218号、同第3,715,378号、ヨーロッパ特許第0239123号)によって得ることができる。ヒドロキシ末端を有する官能化した(ペル)フルオロポリエーテルは、例えば、ヨーロッパ特許第0148482号及び米国特許第3,810,874号に従って得ることができる。

【0016】好ましい化合物は、次の式を有する群e)のものである。



(式中 Z' は一般に0~20で、好ましくは0~4である)。好ましい化合物B)は $Z'=0$ ($ZDOL$)を有するものである。

【0017】上記のモノ、ジ又はポリ官能性ヒドロキシ末端(ペル)フルオロポリエーテルは、 $-(CF_2CF_2)-$ と $-(CF_2CFX)-$ (式中 X はF、Cl、 $C_1\sim_4$ のペルフルオロアルキル又は OR'_f (R'_f は $C_1\sim_4$ のペルフルオロアルキル)から選択された単位を有するペルフルオロカーボンで、部分的に(一般に50重量%まで、好ましくは20重量%)置換されてもよい。

【0018】これらのヒドロキシ化合物は、公知の方法(例えばイタリア特許出願第19779A/86及び19780A/86、ヨーロッパ特許第247614号により、アルファ-オメガ-ジヨード(ペル)フルオロアルカン(例えば $I(CF_2CF_2)_nI$ (n は繰り返し単位の数)から出発して得ることができ、 $-CF_2-$ 又は $-CF(CF_3)-$ に結合した末端 $-CH_2OH$ を有するものを得ることができる。

【0019】(ペル)フルオロオレフィンTFE及びまたはフルオロ化アルファオレフィン及びまたはフルオロカビニルエーテル(その単位は上記と同じ)と開始剤としてのヨードを用いてラジカル反応条件下でテロ重合させ $\alpha\omega$ -ジヨードペルフルオロアルキレンを得ることができる。このプレカーサから公知の反応、例えば SO_3 との反応さらに $COOH$ 基を得るための加水分解かつ対応するジエステル例えばメチル性ジエステル $-CF_2COOCH_3$ を得るためのエステル化さらに $NaBH_4$ での

還元でペルフルオロアルキル構造の α 位に対応するアルコール性 $-CH_2OH$ とすることができる。

【0020】別の合成法としては塩基性雰囲気下で $-CH_2CH_2I$ 末端を脱ヨード化水素化して $-CH=CH_2$ にし、続いて酸化的分解で $-COOH$ とし上記のルートを行うものからなる。フルオロ化ジオールが使用された際、その成分の分子量は上記したペルフルオロポリエーテル(好ましくは X がFである)のものの約半分のように低くあるべきである。ペルフルオロポリエーテルについて上記した他の末端基は上記した公知技術の方法によって得ることができる。

【0021】ペルフルオロポリエーテル構造を有するフルオロ化ポリヒドロキシ化合物は公知の方法に従い、主鎖にぶらさがるエポキシ基を有するペルフルオロポリエーテルから出発し得ることができ、続いての熱異性化によりアシルフルオリドCOFとされ(米国特許第5104911号参照)、このものは容易にエステル化され対応するメチルエステル $COOCH_3$ となり、 $NaBH_4$ での還元により対応するアルコール CH_2OH とすることができる。

【0022】フルオロ化ポリヒドロキシ化合物は $ZDOL$ とグリシドールとの塩基触媒反応によってもつくることができ(実施例22参照)、但し元の $ZDOL$ の CF_2 に結合したいくらかの遊離 CH_2OH は故意に未変換で残される。B)が15%以下の組成では空気湿度の%、温度、イソシアネート化学種の反応性によって環境湿度で架橋するが、その時間は1~24時間の範囲である。その時間は基体表面の完全な架橋に関するもので、 NCO 官能の消失によって分析的に同定できる。加えて保護コーティング用の製剤に使用されるイソシアネートポリ官能体A)は従来技術のウレタン製剤によってのみ通常の備わる挙動を示し、これは本発明のフルオロ化類似体と比較して少なくとも50℃高い中間点で測定した高いT_g水素化成分(硬化剤)によるものである。本発明の製剤では不粘着時間が意外にも溶媒の蒸発効果より優先し、約20分に減少した非常に減少した架橋値となる。出願人によって行った試験によると次のことがわかった。例えばITBI(イソホロンジイソシアネート三量体)をHDI(ヘキサメチレンジイソシアネート三量体)との混合で用いると意外にも低温例えば10℃以下で非常に短い不粘着時間を示した。また例えば落書き抵抗機能のような最終性能が最終架橋に必要な時間に対して1/10以下の時間で意外にも得られる。従ってA)のイソシアノポリ官能体は高いT_gの不便さがなく高いT_g水素化ポリウレタンのいくつかの塗布性能とより低いT_gを持つものの代表的な性能のいくつか例えば保護フィルムの完全連続性、柔軟性(脆性ではない)フィールドで低温で塗布できるような性能をかねそなえているものである。

【0023】環境湿気(湿気硬化剤(hygrohardner)ま

たは湿気硬化)で架橋されたコーティングは、従来技術のフルオロ化コーティングに得られるものと比較することができかつ水素化コーティングのものに対してすぐれた、溶剤での洗浄による良好な落書き抵抗性 (antigraffiti) を示す。加えて、湿気硬化型のプレポリマー A) に B) を加えることによって帯電防止性及び汚染除去性が得られることが意外にも見出された。本発明で得られた結果を縛るものではないがこの事実の解釈としてこの性質はコーティングと空気の界面へ B) の移行を通して達成されるものと考えられる。B) を少量でも添加

(0.1~10重量%好ましくは0.5~10重量%)を添加したフルオロ化製品は従来技術で達し得なかったレベルの汚染除去性をもたらすものである。事実として非吸塵性が意外にも高いものである(実施例中の表参照)。より重要なことは老化によってコーティングの劣化後でもコーティングの有用な寿命中特性が保持されることである。汚染除去性の最大値は成分 B) が B) で規定したとき、遊離ヒドロキシ官能を有するプレポリマーの形で利用されたときに得られるのが好ましい。

【0024】B) で引用したヒドロキシポリエーテルを NCO と OH 基を化学当量に近い割合で大量添加するとウレタン結合を与える重付加の典型的な架橋方法を採用することを意味する。この種のコーティング樹脂は当該分野で知られておりかつ二成分として用いる場合、すなわちヒドロキシ部分とイソシアネート部分を、工業上の時間(何ヵ月か)に適合する貯蔵期間中保全性を保ために別々に保持され、利用直前に互いに接触させる。それらが混合されると、製剤を支持体に塗布操作するある時間(時間オーダーでの可使用期間)不変のいくつかの特性(例えば粘性)を保たなければならない。二成分はより複雑な取扱いを要し従って変質した不使用の製品を破棄に対する環境コストを含めて高い加工コストが必要とされる。

【0025】官能基が $-CF_2$ 、 $-CF_2CFX$ 又は $-CF(CF_3)-$ に結合した $-CH_2OH$ タイプである B) ヒドロキシフルオロ化製品では遊離イソシアネートに対して室温では特に無視しえる反応性を示すものである。この $-CF_2$ 、 $-CF_2CFX$ または $-CF(CF_3)-$ に結合した CH_2OH の基本的な挙動は B) で示したイソシアネート官能化プレポリマー(部分的に遊離 OH を含有する)の保存期限を時間単位から月単位に飛躍させるものであり、これは CF_2 と異なる基に結合した CH_2OH で理論的に想定できるがイソシアネートと OH の自己縮合反応のために現実には得られないものである。

【0026】A+B の組み合わせを単一包装で湿気硬化性製剤とし月単位の保存期限とかつ遊離 OH 基の適量を含有して汚染除去性を与えるものとすることができる。プレポリマー A で、完全にプレポリマー化されていないもの(遊離 OH が一般に 2%~50%モル、好ましくは 3~10モル%あり)、もちろん A+B 記載したと同じ

性質を有するものがつくられる。

【0027】プレポリマー B の製剤に少量の“準潜在的 (quasi latent)”触媒(高温でのみ活性)例えば DABCO (登録商標) T9、Sn(II) 2-エチルヘキサノエートまたは DABCO (登録商標) 131: Sn(IV) ビスジブチルビスイソオクチルチオアセテートの少量を用いると遊離ヒドロキシ基の寿命を最大にすることに役立つ。

【0028】公知の禁止剤をごく少量一般に 0.4 重量%以下(例えばベンゾイルクロリッドまたは酢酸)を添加すると貯蔵安定性が 50~60℃まで保証される。しかしながらごく少量の禁止剤は続いての架橋で許容されるまで受容できるが厳密には必要とされない。このような少量の禁止剤は従来技術の少量の触媒によって容易に回復でき架橋条件及び最終特性に本質的な変更を与えない。好ましい禁止剤は例えば DIAC ($-CF_2-COOH$ 末端を有する二官能性(ペル)フルオロポリエーテル)であり、第3級アミンと Sn 塩の混合物、例えばトリエチルアミンとジブチルチンダジラウレートの混合物からなる触媒によって除去できる。

【0029】 CF_2 、 $CF(CF_3)$ または CFX に結合した CH_2OH の特異な挙動は本発明で記載した二成分組成物によって十分に持ち味をいかされたものであり、従って“準モノコンポーネント”系にもたされる保存寿命の利点を奏しえるものである。機械及び化学抵抗と寿命の両方の最終特性(実施例中の表参照)は本発明の二成分樹脂から達せられるものであり、B) について減少量のヒドロキシフルオロ化製品およびまたはプレポリマーを含有する湿気硬化剤について上述したとき汚染除去および非吸塵性の特性をも示すものである。

【0030】より反応性のイソシアネート(例えば一級炭素に NCO を含むもの、具体的には HDI)は一群の特性を得るのに好ましい。上記した二成分で得られるコーティングの塗布は非常に少量の溶剤一般に約 20% の範囲で含有する速乾製剤(無溶剤)で行うことができ、これは環境並びに法律上の観点から利点となる。

【0031】B) で上げたヒドロキシフルオロ化製品はポリイソシアネートの粘度を顕著に減少させ従って通常入手可能な予備加熱を有する噴霧器または一般に 60℃ に加熱されたローラを有する付着装置を利用でき、塗布技術で要求される粘度内のものにすることができる。加えてこの発明のフルオロ化成分の非常に低い Tg が冷たい支持体にポリマーフィルム of 完全な形成させることができる。

【0032】架橋技術(湿気硬化および二成分ウレタン)において、触媒が(ウレタン架橋に称されるときのみ)加えられる。触媒は周知のもので、ペイントの製剤に通常利用される金属またはアミン触媒が用いられ、その例としては次のものがあげられる。トリエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、テトラメチルグア

ニジン、ジメチルシクロヘキシルアミンなどの第3級アミン；ジブチルチンジラウレート、オクタン酸スズ、ナフテン酸コバルト、バナジウムアセチルアセトネート、ジメチルーチンジエチルヘキサノエート、ジブチルチンジアセトート、ジブチルチンジクロリド、ジブチルチンビス（イソオクチル）トリアセテートおよびこれらの混合物のような有機金属触媒。

【0033】触媒は一般に0.1～2重量%好ましくは0.5～1%濃度で添加される。しかし禁止剤を含有する二成分に対しては、その濃度は禁止剤硬化を保証するために増大され、一般に最低値は0.1%である。一般に利用できる希釈溶剤はペイント産業で広く利用されているものであり、例えばケトン、エステル、ヘテロアルコールエステル、芳香族、脂肪族、または脂環族炭化水素がある。特にメチルエチルケトン（MEK）、メチルエチルブチルケトン（MIBK）、エチルまたはブチルアセテート（ButAc）、セルソロブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PMA）、キシロール、シクロペンタンまたはシクロヘキサン、芳香族溶剤の混合物（例えばSolvesso（登録商標））が好ましい。最も好ましい溶剤はSolvesso（登録商標）である。

【0034】組成物の可使時間を増大させるために溶剤はウレタングレートすなわち湿気に敏感な系のゲル化を避けるため水含量が100ppm以下のものであることが好ましい。顔料や充填剤のような添加剤を湿気硬化二成分系製剤に添加することができるが、湿気を減少させるのに十分な時間（約15時間）100～200℃でオープン中加熱して残存湿気を減少させるために適宜処理することが望まれる。特にコーティングの艶消し外観が望まれ、機械特性の悪化（脆性）を避けるために最低量で添加されるシリカの場合に公知のシラン前処理シリカは効果がない。

【0035】顔料は天然、合成、無機または有機顔料から選ぶことができる。無機顔料としては金属酸化物（チタン酸化物、鉄酸化物、Ni、Co、TiまたはCr、CuあるいはFe、Cr、Mnなどの混合酸化物、コバルトアルミネート）や有機顔料（アントラキン、キナクリドン、テトラクロロイソインドリノン、ジケトペリレン、フタロシアニン誘導体等）が挙げられる。

【0036】不活性顔料並びに充填剤及び他の添加剤は一般に100ミクロン以下好ましくは10ミクロン以下のサイズの非常に微細な形で15容量%量での分散液で添加される。充填剤の他の例は20～100ミクロンの大きさのポリアミドや、ゼオライトなどのようなガラス球が挙げられる。

【0037】充填剤及びまたは顔料を本発明の（ペル）フルオロポリエーテル樹脂に添加するとこれらの高い相互作用と湿潤力によりもとの系以上に効果が強化されることを意外にも見出した。機械特性（硬度、引掻及び摩

耗耐性まげ及び衝撃耐性）が増大するにもかかわらず、意外にも未充填の樹脂と同じような低い透湿性を保持している。着色した材料の透過性は化学的汚染からの高い保護が要求され（以下の実施例参照）かつ着色化が同様に要求される耐腐食として塗布される際に非常に重要である。

【0038】添加できる他の添加剤としてはチキソトロップ剤、アクリル系、シリコン、ポリウレタン、ポリアミノ、カルボン酸系、非イオン系のポリマー分散剤；展着剤、耐はじき又は消泡用添加剤など；光酸化防止用添加剤（ヒドロキシベンゾフェノンやヒドロキシベンゾトリアゾールの誘導体のようなUV吸収剤など）及びHALS（テトラメチルピペリジン誘導体のようなヒンダードアミン）が挙げられる。

【0039】この発明のフルオロ化樹脂はスプレー、ロール及びエアゾール塗布が好ましい。エアゾールは樹脂そのまま、または着色あるいは不透明化、溶剤希釈し任意にペイントの製剤に利用される通常の添加剤で処方し、噴霧剤を添加して、製剤化され加圧容器に入れられる。得られた系は固形物低顔料で、低い粘度を示し、均一に細かく分散したエアロゾールが得られ結果として均一で薄いフィルムが得られるように2～8気圧でバルブから噴霧される。

【0040】エアゾールにおいては、溶剤混合物を利用するのが好ましい。溶剤の組み合わせは、高い蒸発率と低い蒸発率との溶剤混合物を必要とするので重要である。高い蒸発率を有するものは塗布時にすみやかに蒸発するもので、これは噴霧化に容易にコーティングのプレートアウトと滴下を避けるための要件で、一方低い蒸発率のものは塗布したフィルムの拡がりをさせるに必要である。

【0041】噴霧剤は製剤に対して良好な溶剤力を有する必要がある。通常使用される噴霧剤はメチレンクロリド、普通のHFCやHCFClのような（クロロ）（フルオロ）炭化水素；ブタン、GPLのような炭化水素；ジメチルエーテルのようなエーテルがあり、これらの混合物も使用できる。噴霧剤の添加量は製剤の重量に対して15～70重量%で、より好ましくは30～60重量%である。

【0042】エアゾールに使用される顔料や艶消し剤は他の組成に利用されるものと同じである。これらはよく分散されるが単に容器を振盪することによって再分散できることが必要である。残留湿気を減少させる機能を有する特定の添加剤、すなわちゼオライト、無水硫酸アルミニウムなどのような湿気補足剤は、操作を容易にし保存寿命を改良するために添加してもよい。加えて、容器に不活性充填剤としモレキュラーシーブを添加すると、製剤中の残留水を減少させるのに役立つであろう。

【0043】系の最終圧は6～15気圧の間である。代表的なエアゾール包装（缶）が使用でき、噴霧剤の圧で

液体を供給バルブから押圧する、高圧のコンテナから周囲圧への圧の放出によって液体噴霧化の条件が与えられる。スズメッキ缶やアルミニウム缶が使用でき、両者の場合にそれぞれ7～8気圧及び15気圧への加圧ができる。

【0044】強く触媒化された系の場合には、成分を別々に保持することが必要である。この特定の場合にエアゾールは二つの同心容器で構成する系が知られており、二つの溶液の混合は塗布直前にのみ起こるようにされている。上述したように本発明のコーティングは各種基体のコーティングとして特有の落書き抵抗性及び汚染除去性と上記したごとき性質と備えて建築学的建造物や基礎構造において保護及び審美的（高い艶及び高いイメージ鮮明度（DOI）のコーティング用に適応できることを見出している。

【0045】この発明の製剤より湿気硬化コーティングが得られ、その製剤は水素化ヒドロキシ化合物で改質または改質せず高度からの光沢度に着色または未着色化できる。実施例では硬化したコーティング特性を示す。上記したように本発明の湿気硬化剤は、確立したペイント技術で、すなわち加圧缶を含むスプレー、ロール、エアゾール技術で塗布することができる。関連する製剤を実施例に例示する。

【0046】我々の解釈によれば汚染除去の例外的特性は $-CFYCH_2OH$ （YはF、Clまたは CF_3 ）及びB）の基（以後で $-CF_2CH_2OH$ で示す）の存在によるものと見られる（実施例中の表参照）。空気との界面にフルオロ化合物のOH基の存在が各種の技術で得られたデータによって推論される。XPSのような分析手段で、バルク中及び約10～15Åの第1層中のF、C、O、Nの濃度プロファイルが示され、表面で窒素が明らかに化学量論下で減少し、バルクに関して表面で弗素の増加の特に意味のある明白な組成の変動が示される。

【0047】フルオロ化合物のOHも表面耐性測定で推測できる。この値 $10^{10} \sim 10^{11} \Omega \cdot cm$ は、例えば水素化ポリウレタン（PU） $> 10^{12}$ についての公知の値より少なくとも2つのオーダーの低い値である。このデータは、表面でのOHの存在によって説明できる。他の間接証拠としては、浸漬による水との動的接触角測定であり、そこでは、表面の不純物の問題で常に影響され、接触角の絶対値よりむしろ、科学的に腐食した表面でのフルオロポリマーに代表的な漸進“表面ぬれ”の異常な効果が認められる。

【0048】当初の接触角値は、約119の値から約109の値に漸進的に減少する。当初と最終の値は、勿論組成による。しかし、接触角の上記の減少は、常に検出できる。上記の技術を合すと表面での遊離OHの存在を確認させる。しかし、この解釈は、本発明の組成物で得られる明白な汚染除去性と非吸塵性を限定するものではない。

【0049】IR法で判明したフィルムバルク中でのこのタイプのOHの非存在が、ヒドロキシ末端化フルオロ化ブロックがその表面様特性のため表面に移行する傾向があることを想定させる。コーティングの厳しいエージング条件（QUV）後に、表面の自己清浄効果の保持が、ヒドロキシ末端フルオロポリエーテル化フィルムの形成時に表面に組織化されるとみられるが、それによって何らかの機序と結び付けられるものではない。換言すると、成分B）の1つの末端がポリ結合ネットワークに化学結合し、B）の他の末端、 $-CF_2CH_2OH$ 官能が表面で遊離しており、表面から洗浄できないことを意味する。

【0050】汚染除去及び非吸塵性の保持に関して、フルオリネートのOHは光酸化障害に特に安定である結果をもたらすことを知る必要がある。本発明の組成物の単一成分の高UV分解テストがこのことを示す。汚染除去性と非吸塵性は、エージング後保持される。表面での従来技術の何かなるイオン不純物又は帯電防止添加剤を“分解”するのに十分である600時間以上のQUV露光で、汚染リリースと非吸塵性も変化しない。

【0051】本発明のOH機能の表面における特有の効果に関して、 α 位に CF_2 基を有する炭素におけるヒドロキシHの高い“酸性”が、有機物質、部分的に分解され、オキシ化された有機物質、金属及び金属酸化物が、溶剤を使用せず、単なる線状で表面から容易に除去されることを保証していることを知る必要がある。換言すると、実験上の証拠から、顕著な汚染除去性と非吸塵性を得るのに表面にフルオロカーボン鎖が存在することは十分でなく、フルオロ化鎖上に、除去のための適当な化学機能が付与され（部分的“湿潤性”に）かつフルオロ化鎖が、基礎をなすポリマーフィルムのネットワークに安定に結合される必要がある。

【0052】本発明の組成物に備わる洗浄容易さ、耐久性、化学剤と汚染に対する耐性ならびに使用の簡便さが、木材保護分野での発展に寄与するものである。本発明の湿気硬化剤（hygrohardner）は、低いT_gと共に短い不粘着時間の意外の特性のため、厳しい温度条件（低温）でのフィルドに用いられた時でも比較表に示した性能を与える。そのため、採油用の海洋プラットフォームや海上の橋構造物のようなきびしい環境での基幹設備に理想的に用いられる。

【0053】また、これらの不利な条件下で用いられたときのコーティングの一体性と連続性が、より緩和な条件下での通常得られるレベルで化学剤に対し高い保護を保証する（表中の性能参照）。本発明の2成分コーティングは、金属及びポリマー基体に保護に適用できる。本発明のさらなる目的は、車の保護に適用することでその特性の組み合わせは全く満足させるものである。本発明の2成分コーティングを、耐薬品性の悪い水性着色ベースを保護するのに無溶剤トップコートとして用いると高

い性能を示し、ヨーロッパ共同体で設定された最近及び従来の規制に沿った車ペイントサイクルを与える。

【0054】所要の性能プロフィルの唯一の例外は、自動車産業に特有な“ブラッシング”テスト（低ノッチ応力但し多数国）における光沢保持の問題である。また、高いT_gを有するポリイソシアネートベースの本発明の製剤は、30%の光沢変動（10%以下が要求される）を有するコーティングを与える。一方、硬化剤／架橋剤としてモノマー及びポリマーメラミン（例えばCymel（登録商標）303と325）を用いても初期の性能を与えない。これは、 $-CF_2CH_2OH$ タイプのB）に挙げたフルオロ化ヒドロキシ化合物に対するメラミンのエーテル機能の反応性（エーテル交換反応）が悪いことによることを本出願人は見出している。本出願人は、適当な条件下でメラミンを添加して硬化相の変更して“ブラッシング”テストの性能を実質的に改良しうることを見出した。すなわち、モノマーメラミンを水素化ヒドロキシニ官能性（例えばアルキレングリコール、特にエチレングリコール）と、遊離ヒドロキシ基を残す（60～250の範囲の等価重量）ような条件で予備反応させ、次いで遊離ヒドロキシとタイプA）の多官能イソシアネートと反応させると、本発明の2成分コーティングの性能と塗布プロフィルを実質的に損なうことなく所望の性能が改良され、得られる（目標に常に近い）。

【0055】さらに、自動車塗装に、メラミンタブのみで架橋すなわちメラミンとB）で引用した多官能ヒドロキシ化合物（例えばB）で定義したフルオロ化テトラオール）と反応させた樹脂を用いると、従来この分野で得られなかった耐引掻性（光沢変動＝2～3%）が得られるが、本発明の2成分樹脂により耐薬品性と寿命（耐候性）が悪い。

【0056】しかし、上記の製剤に、A）及び／又はB）のプレポリマーをNCO基のブロッキング剤（例えば、ジイソプロピルアミン、メチルエチルケトオキシム、ピラゾール）でブロックしたものを添加すると、上記の2つの性能（耐薬品性と寿命）が改善されることを意外にも見出している。これは、混合したウレタン／メラミンネットワークがこれら2つの性能を保持させることによるものとみられる。

【0057】自動車のトップコート塗装で、この第2の変更を行うと、落書き耐性、非吸塵性及び洗浄容易性と共に、耐薬品性、耐候性と耐引掻性について優れた性能を得ることができる。本発明のさらなる目的は、本発明のA）で引用したフルオロ化ポリシアネートを適宜ブロッキング剤（例えば、ジイソプロピルアミン、ピラゾール、メチルエチルケトオキシム、ジエチルマロネートなど）でブロックし、最終品の欠点についてインラインタッチアップ（in line touch-up）の技術的障害を克服す

ることである。実際に、工業生産で、塗装され仕上げられた車体（着色ベースとオーブ中で架橋されたトップコート）を塗装品の品質コントロールに付した。欠点は、直接インラインでのタッチアップ（前サイクル、すなわち着色ベースと欠点を示すゾーンでのトップコートの再塗装）で減少される。従来の水性樹脂からなる着色ベースは、架橋したフルオロ化トップコート上は展延せず付着しない。

【0058】上記したごときブロックしたフルオロ化ポリイソシアネートは高濃度で添加したときでも着色ベースの通常の製剤と意外にも相溶性である。着色ベースを1～30%好ましくは5～15%添加すると着色ベースのフルオロ化トップコートへの拡がり、フルオロ化トップコートの連続層のウェットオンウェット塗布、オープン架橋後の各種の層への完全な付着（イソシアネート基の非ブロック化による）が同時にできる。

【0059】この発明のイソシアネート官能を有する適当にブロックしたフルオロ化構造が着色ベースと相溶性であるが、塗布条件下で局所相溶性（塗布）と反応基（架橋）を持つことによって空気とフルオロ化樹脂の界面に移行させることができると見られる。この機構はこの発明を限定するものではない。

【0060】

【実施例】

実施例1Aおよび1

実施例1A：イソホロンジイソシアネート環状トリマーからMC樹脂の合成

攪拌装置、温度計、還流管および窒素導入管を備えた200lの容器に、ベスタナット（登録商標）T1890（イソホロンジイソシアネートの環状トリマー、ヒュエルス社）34.48kgおよび無水酢酸ブチル（水100ppm）40kgを加えて、攪拌下、窒素雰囲気下、70℃で溶解する。その後、ZDOL（458当量）24.76kgを加え、反応混合物を温度が70℃になるまで攪拌下に保つ。無水酢酸ブチル50mlに溶解したジブチルスズジラウレート7gを加える。反応混合物は低い外温（5℃）で5分以内に透明になった。6時間加熱を続けたのち、樹脂液をタンク中へ注ぐ。

【0061】実施例1：配合物の製造

当量（PE）458とヒドロキシ官能価1.98を有するフッ素化されたジオールZDOLとIPDIベスタナット（Vestanat、登録商標）T1890/100（HULS）からのイソシアヌレートとの反応で得られ、最終当量1200を有するフッ素化ポリマーに基づく配合物を60%に等しい過剰のイソシアネートグループと共に操作して製造した。この配合物の組成を表1に記載する。

【0062】

【表1】

| | g | 重量% |
|-------------------------------|------|------|
| フッ素化ポリマー (60重量%溶液) | 33.3 | 20 |
| DBTDL/DABCO=1/1 N-MePY中10% | 2 | 0.2 |
| UV 吸収剤 TINUVIN 1130および292 50% | 1.2 | 0.6 |
| ButAc | 5.7 | |
| EtAc | 40.0 | |
| PMA | 17.8 | |
| | 100 | 20.8 |

【0063】DBTDL=ジブチルスズジラウレート
DABCO=ジアゾビスクロオクタン
ButAc=酢酸ブチル
EtAc=酢酸エチル
PMA=プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

溶媒を水の残留含有量が約70ppmになるまで分子篩で処理した。

【0064】配合物100gを200mlのアルミニウム容器に入れた。この容器を、コスター (Coster) バルブモデルK1RA3/3/25 (孔 VPH) を備えたコスター (Coster) 設備を使って、手作業で密封した。メフォレックス (MEFOREX登録商標) 134aのボンベをバルブに結合して噴射剤100gを供給した。供給バルブとしてモデルコスターVO4.1302が選ばれた。

【0065】実施例2Aおよび2
実施例2A：ヘキサメチレンジイソシアネート環状トリマーからMC樹脂の合成
攪拌器、温度計、還流管および窒素導入管を備えた20

0lの容器に、ヒドロキシ当量458を有するペルフルオロポリエーテルジオール24.76kgを、トロネート (Tolonate) HDT (ヘキサメチレンジイソシアネートの環状トリマー、ローヌ・プーラン社) 35.24kgおよび無水酢酸ブチル (水100ppm) 40kgと共に入れる。

【0066】反応混合物を攪拌下、窒素雰囲気下に温度が105℃に上昇するまで保ち、ミルク相を得る。その後、酢酸ブチル50ml中に溶解したジブチルスズジラウレート7gを2分間に加える：反応混合物は発熱反応により完全に透明になる。2時間加熱を続けたのち、NCO当量785および20℃での粘度180cPを有する樹脂液をタンクに注ぐ。

【0067】実施例2：配合物の製造
実施例1Aと2Aのフッ素化ポリマーを重量比75/25で混合して得たフッ素化ポリマーの混合物に基づいて配合物を製造した。データを表2に示す。

【0068】
【表2】

| | g | 重量% |
|-------------------------------|------|------|
| フッ素化ポリマーの混合物 (60重量%溶液) | 33.3 | 20 |
| DBTDL/ButAc 中10% | 2 | 0.2 |
| UV 吸収剤 TINUVIN 1130および292 50% | 1.2 | 0.6 |
| ButAc | 5.7 | |
| EtAc | 40.0 | |
| PMA | 17.8 | |
| | 100 | 20.8 |

【0069】溶媒を水の残留含有量が約70ppmになるまで分子篩で処理した。配合物100gを200mlのアルミニウム容器に入れた。この容器を、コスターバルブモデルK1RA3/3/25 (孔 VPH) を備えたコスター設備を使って、手作業で密封した。メフォレックス 134aのボンベをバルブに結合して、噴射剤100gを供給した。供給バルブとしてモデルコスターVO4.1302が選ばれた。

【0070】実施例3
ブタン含有配合物の製造
実施例2の配合物150mlを200mlのアルミニウム容器に入れた。この容器を、コスターバルブモデルK1RA3/3/25 (孔 VPH) を備えたコスター設備を使って手作業で密封した。メフォレックス 134aのボンベをバルブに結合して、噴射剤37.5gを供給した。供給バルブとしてモデルコスターVO4.13

02が選ばれた。

【0071】実施例1、2および3の配合物のフィルムの特性

トルエンとアセトンで予め脱脂、洗浄されたクロム化ア

ルミニウムのタイプQ-PANEL A136の支持体に、実施例1、2および3の配合物を塗布した結果、次の特性を示した。

【0072】

| | 実施例1 | 実施例2および3 |
|-----------------|-----------|-----------|
| 厚さ (ASTM D1005) | 25-30ミクロン | 25-30ミクロン |
| 不粘着時間 (分) | 20 | 30 |

不粘着時間の経過後、ヴォゲルサング（セサノ、ボスコ、ミラノ）社製の黒色および赤色のアクリル溶媒スプレーペイント（デュプリ・カラー）、赤色および緑色のニトロペイント（カラー・マチック）、蛍光溶媒ペイント（デュプリ・カラー・フルオ）、黒色のアクリル水性ペイント（デュプリ・カラー・アクア・ラック）、メタルペイント（デュプリ・カラー・エロキサール）、ならびに種々の色の先の細い消すことのできないスタビロ・マーキング・ペン、黒色の先の太いステッドラー・マーキング・ペンおよび再充填可能なマーカー・マーキング・ペンで、表面をそれぞれ汚した。エタノールに浸した紙を用いて落書きを清掃し、10分ごとに評価した。実施例1～3について、不粘着時間から2時間経過して落書き抵抗性が表れた。

【0073】実施例4A

19重量%のフッ素化ポリマーおよび1重量%のZ-D

OLを用いたほかは、実施例1（表1）をくり返した。この配合物は実施例1と同様の特性を有し、同じ不粘着時間を示した。

【0074】実施例4（比較）

（米国特許第4704420号による）ZMC2000から配合物の製造

ZDOL2000（数平均分子量2000）とIPDIと、次いでTMPとさらにIPDIとの反応により得られたフッ素化プレポリマーに基づいて配合物を製造した。ここで、モル比はZ-DOL=1；IPDI=2、次いでTMP=2、次いでIPDI=4であった。表3に記載したように、PE（当量）3800およびイソシアニック含量NCO2.6の樹脂を得た。

【0075】

【表3】

| | g | 重量% |
|-------------------------------|------|------|
| フッ素化ポリマー | 31.5 | 19.6 |
| DBTDL/DABCO=1/1 N-MePY中10% | 3.8 | 0.4 |
| UV 吸収剤 TINUVIN 1130および292 50% | 1.2 | 0.6 |
| ButAc | 15.2 | |
| EtAc | 32.8 | |
| PMA | 16.4 | |
| | 100 | 20.6 |

【0076】溶媒を水の残留含量が70ppmになるまで分子篩で処理した。配合物100gを200mlのアルミニウム容器に入れた。この容器を、コスター・バルブ・モデルK1RA3/3/25（孔 VPH）を備えたコスター設備を使って手作業で密封した。このバルブにメフォレックス 134aの罐を結合して噴射剤100gを供給した。供給バルブとしてモデル・コスターVO4.1302が選ばれた。

【0077】実施例4のフィルムの特性

実施例4の配合物を、クロム酸アルミニウム・タイプQ-PANEL A136の支持体に塗布し、60℃で2時間架橋させた。この配合物はクロム酸アルミニウム上で次の性質を示した。

| | |
|-----------|-------|
| 厚さ (ミクロン) | 25-30 |
| 不粘着時間 (分) | 30 |

不粘着時間になった後、テスト板の表面を消すことので

きない種々の色の先の細いスタビロ・マーキング・ペン、黒色の先の太いステッドラー・マーキング・ペンおよび再充填可能なマーカー・マーキング・ペンで汚した。エタノールに浸した紙を使って、落書きの清掃を評価した。落書き抵抗性は20時間後に表れる。

【0078】実施例5

IPDIから二成分配合物の製造

当量458、官能価1.9を有するフッ素化合物ZDOL26.4重量部、ZDOLとIPDI VESTAN AT T 1890/100（HULS）からのイソシアヌレートとの反応で得られ、最終当量1200およびイソシアニック官能価NCO3.5を有するプレポリマー69.0部、触媒DBTDL（フルカ、PMA中25%）0.5部、PMA中50%のUV安定化剤Tinuvin1130/Tinuvin 292 2/1（チバ）の混合物4.0部を含む組成物を製造した。配合物

中の固形分の割合は67重量%である。

二成分配合物の塗布

実施例5の配合物を、ノズル1.2のガン（サタ・ジェット）を用いて3バールの圧力でクロム酸アルミニウム

Q-パネル・タイプにスプレー塗布した。

【0079】この配合物を1時間90℃で架橋させた。

【0080】

【表4】

実施例5のフィルムの特性

| テスト | ルール | 結果 |
|----------------------------------|---------------|---------------|
| MEK | AICC N 12 | 100 |
| 粘着 | ASTM D3359-87 | 100 |
| KOH-I-NOOR 鉛筆硬度 | NCCA II-12 | F |
| 衝撃試験 | AICC N 12 | 54/56 |
| T BEND | AICC N 23 | 0T |
| TANGENTIAL MODULUS E | ASTM D 1708 | 570 MPa |
| YIELD σ_y | " | 18 MPa |
| YIELD ELONGATION ϵ_y | " | 6-7% |
| 破壊応力 σ_b | " | 16.3 MPa |
| ELONGATION AT BREAK ϵ_b | " | 90-100% |
| テーバー | ASTM D 4060 | 30 mg/kcycles |
| フィルム Tg (水素化部) | | 50-60℃ |
| Tg (フッ素化部) | | -80/-90℃ |

【0081】実施例6

HDIから一成分配合物の製造

Z DOLとHDIデスモジュール3300（バイエル社）からのイソシアヌレートとの反応で得られ、最終当量790とイソシアニック官能価NCO5.3を有するフッ素樹脂91.0重量部、触媒DABCO/DBTDL（フルカ、PMA中10%）の混合物5.5重量部、UV安定化剤混合物Tinuvin 1130/Tinuvin 292 2/1（チバ社）のPMA中50重量%の混合物3.5部を含む組成物を製造した。配合物中の固形分の割合は55重量%である。残りの部分は重量比30/70の酢酸ブチル/ソルベッソの溶媒である。

【0082】実施例7

IPDIから一成分配合物の製造

Z DOLとIPDIヴェスタナト 1980/100（Huls）からのイソシアヌレートとの反応で得られ、最終当量1200とイソシアニック官能価NCO

3.5を有するフッ素化された樹脂91.0重量部、触媒DABCO/DBTDL（フルカ、PMA中10%）の混合物5.5重量部、UV安定化剤Tinuvin 1130/Tinuvin 292 2/1（チバ）のPMA中50重量%混合物を含む組成物を製造した。配合物中の固形分の割合は55重量%である。残りの部分は、重量比30/70の酢酸ブチル/ソルベッソの溶媒である。

【0083】実施例6および7の配合物を実施例1と同様にクロム酸アルミニウムQ-パネル・タイプの支持体に塗布し、15分間室温で放置したのち、相対湿度100%の条件下にオープン中60℃で24時間（実施例6）、また相対湿度60%、温度23℃で30日間（実施例7）架橋させたところ、完全に架橋し、IRによるNCOバンドが消失した。得られたフィルムの特性を表5に示す。

【0084】

【表5】

実施例6および7のフィルムの特性

| テスト | 実施例 6 | 実施例 7 |
|----------------------------------|---------------|---------------|
| MEK | 100 | 100 |
| 粘着 | 100 | 100 |
| (KOH-I-NOOR) 鉛筆硬度 | F | H |
| 衝撃試験 | 55/55 | 20/15 |
| 塩 曇り (NCCA II-2) | 1500 h/OK | 1500 h/OK |
| 水浸漬 50°C | 1000 h/OK | 1000 h/OK |
| 接触モジュール E | 630 MPa | 1750 MPa |
| YIELD POINT σ_y | 18 MPa | - |
| YIELD ELONGATION ϵ_y | 8% | - |
| 破壊応力 σ_R | 24 MPa | 46 MPa |
| ELONGATION AT BREAK ϵ_R | 60% | 3-4% |
| テーパー | 15 mg/kcycles | 47 mg/kcycles |
| Tg (水素化部) | 35°C | 67-170°C |
| Tg (フッ素化部) | - 90°C | n.d. |

【0085】実施例8 (比較)

非フッ素化一成分配合物の製造

当量400およびイソシアニック官能価10.4を有するHDIデスモジュール E 3265 (バイエル) からのイソシアヌレート樹脂91.0重量部、触媒DBTDL (フルカ、PMA中25重量%) 5.5重量部、UV安定化剤Tinuvin 1130/Tinuvin 292 2/1 (チバ、PMA中50重量%で) の混合物3.5部を含む配合物を製造した。配合物中の固形分の割合は55%である。この配合物を実施例6および7と同様に塗布し、架橋させた。

【0086】実施例9

二成分配合物 Z DOL/高乾燥プレポリマー MC HDIの製造

当量458、官能価1.9のフッ素化された樹脂Z DOL 31.4重量部、Z DOLとHDIデスモジュール3300 (バイエル) からのイソシアヌレートとの反応により得られ、最終当量633とソルベッソ150/PMA (重量で70/30) 中72重量%でのイソシアニック官能価NCO6.6とを有するフッ素化樹脂69.0部、触媒DBTDL (フルカ、PMA中25重量%) 0.5部、UV安定化剤Tinuvin 1130/Tinuvin 202 2/1 (チバ) の混合物2.0部を含む組成物を製造した。配合物中の固形分の割合は83%である。この配合物を実施例5と同様に塗布した。

【0087】実施例10

HDIと過剰のZ DOLから二成分配合物の製造

実施例9の配合物にフッ素化ポリマーZ DOL 5部を加え、実施例9と同様に塗布した。

【0088】実施例11-12

実施例6、8、9の配合物にフッ素化ポリマーZ DOL 5重量部を加え、実施例6の方法に従って塗布し、架

橋させた。実施例6、8、9 (実施例11、12、10) の配合物を汚れ除去 (soil-release) 試験に付した。この試験は40°Cで乾燥したのちカーボンブラックで汚染された水により残された汚れ10、布による汚れ4の除去、超音波浴中で水による汚れ6の除去の目視評価からなる。結果を表6に示す。

【0089】

【表6】

| | 布による除去 | 水と超音波浴による除去 |
|----------------------|-----------|-------------|
| 実施例6 | ハロ (HALO) | ハロ (HALO) |
| 実施例11 (例 5+5% Z DOL) | 極めて明るいハロ | 極めて明るいハロ |
| 実施例9 | 軽いハロ | 軽いハロ |
| 実施例10 (例 9+5% Z DOL) | 極めて明るいハロ | 極めて明るいハロ |
| 実施例8 組成物 | ハロ | ハロ |
| 実施例12 (例 8+5% Z DOL) | 極めて明るいハロ | 極めて明るいハロ |

【0090】前記の試験と同じサンプルをセントラル・グラス・カンパニー・リミテッドにより通常採用されている二つの方法論に従って吸塵試験に付した。1. パネルを水、カーボンブラックおよび二酸化鉄を含む溶液中に攪拌しながら24時間室温で浸漬し、次いで水を噴射して薄板を洗浄し、吸取紙で軽くふき、表面の状態を目視評価した (加速試験)。

【0091】2. パネルを屋外にさらし、水、カーボン

ブラックおよび二酸化鉄を含む溶液でサンプルを人工的に汚し、最初の降雨の後で表面の状態を目視評価した。結果を表7に示す。

【0092】

【表7】

| | パネルを溶液に浸漬後1) | 屋外でさらした後2) |
|---------------------|--------------|------------|
| 実施例6 | ハロ | ハロ |
| 実施例9 | 明るいハロ | 明るいハロ |
| 実施例10 (例9+5% Z DOL) | 極めて明るいハロ | 極めて明るいハロ |
| 実施例8 | ハロ | ハロ |
| 実施例12 (例8+5% Z DOL) | 極めて明るいハロ | 極めて明るいハロ |

【0093】実施例13

硬化剤を加えた二成分配合物（メラミン／グリコール付加物）

当量458、官能価1.9を有するフッ素化合物Z DOL 21.6重量部、Z DOLとイソシアヌレート IPDI Vestanat T 1890/110 (Huls)との反応により得られ、最終当量1200とイソシアニック官能価NCO3.5を有するフッ素化プレポリマー70.1部、触媒 DBTDL（フルカ、PMA中5重量%）7.0部、メラミン化合物Cy

mel 303（ダイノーシアナミド）とヒドロキシル当量200を有するエチレングリコールとの反応により得られた付加物1.3部を含む配合物を製造した。この配合物中の固形分の割合は64%である。

【0094】実施例14

硬化剤（メラミン／グリコール付加物）を加えた二成分配合物

当量458、官能価1.9のフッ素化合物Z DOL 14.2重量部、Z DOLとイソシアヌレート IPDI Vestanat T 1890/110 (Huls)との反応により得られ、最終当量1200とイソシアニック官能価NCO3.5を有するフッ素化プレポリマー74.8部、触媒 DBTDL（フルカ、PMA中5重量%）7.5部、メラミン化合物 Cymel 303（ダイノーシアナミド）とヒドロキシル当量200を有するエチレングリコールとの反応により得られた付加物3.5部を含む配合物を製造した。この配合物中の固形分の割合は62%である。

【0095】実施例15

実施例13-14の特性

実施例13および14の配合物を、オリジナル・ウォーター・ベース・コート・アルファ・ロメオで前塗装し、60℃で1時間乾燥したクロム酸アルミニウムQ-PANELタイプのサンプルに#50で塗布し、90℃で1時間または140℃で30分間架橋させた。次の結果を得た。

【0096】

【表8】

| | 実施例13 90℃/1時間 | 実施例13 140℃/30分間 | 実施例14 90℃/1時間 | 実施例14 140℃/30分間 |
|---------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| グロス (60°) | 70 | 66 | 74 | 67 |
| ブラシュ(セラム)後のグロス変化テスト | 17 | 15 | 15 | 10 |

【0097】実施例16

実施例15のサンプルに、ジイソプロピルアミンでブロックされた実施例7のプレポリマー10%を添加したオリジナル・ベースコート・アルファ・ロメオを再塗布した。また上記のプレポリマー20%を添加したベースコートを再塗布した。

【0098】このようにして得られたサンプルを70℃で1時間乾燥した。フッ素化トップ・コート上のベースコートの粘着性を評価した。結果を表9に示す。

【0099】

【表9】

| | 非添加 ベースコート | ベースコート+ 10%ブロック されたプレポリマー | ベースコート+ 20%ブロック されたプレポリマー |
|----|---------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 粘着 | 極めて明白な 非湿潤 | 最適な塗布と最適な 粘着 | 最適な塗布と最適な 粘着 |

【0100】実施例17

自動車のトップコートとタッチアップのための配合剤

の製造

Bのフッ素化樹脂テトラオール(TOL)45.2重量部(このTOLは後記の実施例22に従って製造される)、メラミン樹脂Cymel 325(ダイノーシアナミド)24.1重量部、触媒PTSA(パラトルエンサルホン酸、フルカ、PMA中25%)2.6部、UV安定化剤Tinuvin 1130/Tinuvin 292 2/1(チバ、PMA50%で)の混合物7.5重量部、PMA20.4重量部を含む配合剤を製造した。乾燥含量は70%である。

【0101】この配合剤を、オリジナル・ウォーター・ベース・コート・アルファの上にノズル1.2のガン(サタ・ジェット)で圧力3バールでスプレー塗布し、

140℃で30分間架橋させた。このようにして得られたサンプル上に、ジイソプロピルアミンでブロックされた実施例7のプレポリマー10%を添加したオリジナル・ベース・コート・アルファ・ロメオを再塗布した(実施例16参照)。また、前記の付加物20%を添加したベース・コートを再塗布した。

【0102】このようにして得られたサンプルを70℃で1時間乾燥した。その後、フッ素化されたトップ・コート上のベース・コートの粘着を評価した。結果を表10に示す。

【0103】

【表10】

| | 非添加 ベースコート | ベースコート+ 10%プレポリマー | ベースコート+ 20%プレポリマー |
|----|---------------|----------------------|----------------------|
| 粘着 | 極めて明白な 非湿潤 | 最適な塗布と最適な 粘着 | 最適な塗布と最適な 粘着 |

【0104】

【表11】

非添加の実施例17のフィルムの特性

| | |
|-------------------|------------|
| 厚さ | 40 μ m |
| 元のベース・コートへの粘着 | 100% |
| MEK | 100 |
| (Koh-I-Noor) 鉛筆硬度 | F |
| グロス(20°) | 71 |
| ブラシュ・テスト* 後のグロス変化 | 1.5-3 |

【0105】*このブラシュ・テストは標準のテストではないが、PPG研究所で品質管理のために通常採用されている。この試験は、試験すべきパネルを石ケン粉で汚し、サンプルをひっくり返して過剰の粉を除き、濾紙でカバーされた小さなブラシで25回ふいて、処理された部分のグロスを評価する。

【0106】実施例18

二成分配合物の製造

当量458、官能価1.9を有するフッ素化樹脂Z DOL 30.9重量部、Z DOLとIPDI Vestanat T 1890/100(Huls)からの

イソシアヌレートとの反応により得られ、最終当量1060とイソシアニック官能価NCO3.9を有するフッ素化樹脂68.8部、触媒DABCO 131(Allied、PMA中25%)0.3重量部を含む配合物を製造した。この配合物中の最終固形分は77%である。50℃より高い温度で活性触媒を使用することにより、表12に示されるように、所定時間内の粘度の向上により、使用可能期間が延びる。

【0107】

【表12】

| | 最初の粘度 | 8時間後の粘度 | 48時間後の粘度 |
|-----|----------|----------|----------|
| 20℃ | 2000 cps | 2000 cps | 2000 cps |
| 50℃ | 330 cps | 350 cps | 330 cps |

【0108】実施例19

二成分配合物中の抑制剤の使用

当量458、官能価1.9を有するフッ素化樹脂Z DOL 25.2重量部、Z DOLとIPDI Ves

tanat T 1890/100 (Huls)からのイソシアヌレートとの反応により得られ、最終当量1010とイソシアニック官能価NCO4.1を有するフッ素化樹脂55.4部、抑制剤ベンゾイルクロライド(フルカ)0.1重量部、PMA7.7重量部を含む配合物を製造した。この配合物中の固形分の割合は64%である。配合物中の抑制剤の使用は、表13に示すように、保管期間を大きく延ばす。

【0109】

【表13】

| | 試験開始後の粘度 | 1日後の粘度 | 5日後の粘度 |
|-----|----------|--------|--------|
| 23℃ | 600cps | 585cps | 592cps |
| 50℃ | 260cps | — | 380cps |

【0110】実施例20

IPDIからのMC着色配合物

Z DOLとIPDI Vestanat T 1890/100 (Huls)からのイソシアヌレートとの反応により得られ、最終当量1200とイソシアニック官能価NCO3.5を有するフッ素化樹脂53.7重量部、触媒DABCO/DBTDL(フルカ、PMA中10%)の混合物3.3部、UV安定化剤Tinuvin 1130/Tinuvin 292 2/1(チバ)

PMA中50重量%の混合物3.5部、PMA酢酸ブチル混合物13.8部、二酸化チタンR960(デュポン)25.7部を含む配合物を製造した。

【0111】この配合物中の固形分の割合は60%である。この配合物を実験室ミル Red Devil (Red Devil Equipment Co.)で30分間粉碎し(Hegman粉末度6.5)、1000メッシュ ナイロン・モノデュル・ネット3層で篩過した。

【0112】実施例20A

プレポリマーに関してZ DOL B)を5重量%加えたほかは、実施例20をくり返した。

【0113】実施例20B

後記の実施例24に従って得られたプレポリマー5重量%を加えたほかは、実施例20をくり返した。特性は、汚れの除去と汚れの非吸塵性のほかは、実施例20と同じである。

【0114】実施例21

実施例20の塗布と特性

実施例20の配合物を実施例6と同様に塗布し、架橋させた。テストの結果、下記の表に示す性状を示した。その耐候性は、2750時間QUV:100%グロス保持Delta E 0.5である。

【0115】

【表14】

機械的特性

| | |
|------------------|---------|
| 不粘着時間 | 10分 |
| 粘着 | 100% |
| MEK | 100 |
| (Koh-I-Noor)鉛筆硬度 | H |
| グロス(60°) | 73 |
| 衝撃テスト | <10/<10 |

【0116】実施例22

TOL 製造及び自動車のトップコート用配合剤

グリシドール(1.9モル)へのZ DOL(1モル)のベース-触媒化添加(T=70℃、触媒カリウム t-ブトキシド 5%モル)により、樹脂TOL、ポリヒドロキシ官能ペルフルオロポリエーテルを製造した。この樹脂はOH官能価3.8当量(PE)280を有している。

【0117】上記のフッ素化樹脂TOL43.75重量部、メラミン樹脂 Cymel 325(ダイノシアナミド)20.31重量部、メチルエチルケトキシムでブロックされた実施例7のプレポリマー14.50重量

部、触媒DBTDL(フルカ、PMA中25%)0.31重量部、ブタノール21.13重量部を含む配合物を製造した。最終乾燥含量は70%である。この配合物をノズル1.2のスプレーガン(Sata-Jet)により圧力3バールで元のアルファ・ウォーター・ベースコート上に塗布し、140℃/30分間で硬化させた。

【0118】実施例23

実施例22のパネルの特性を測定し、実施例17(非添加)と比較した。結果を下の表に示す。

【0119】

【表15】

| | 実施例17 非添加 | 実施例22 |
|--|--------------|-------------|
| 厚さ (μm) | 40 | 40 |
| 粘着 | 100 | 100 |
| MEK | 100 | 100 |
| 鉛筆硬度 (Koh-I-Noor) | F | F |
| グロス20° | 71 | 62 |
| ブラシュ・テスト後の グロス変化 | 1.5-3 | 4-8 |
| 6時間後の化学的抵抗性の評価、 スポットテストH ₂ SO ₄ 10% | 明るいハロ | 損傷なし |
| 6時間後の化学的抵抗性の評価、 スポットテストH ₃ PO ₄ 10% | ハロ | 損傷なし |
| 実施例11-12に従った 汚れ除去テスト | ハロなし | ハロなし |
| 分解 (catabolite) 抵抗性 | 軽いハロ | ハロなし |
| QUV 抵抗性: 5%グロス保持 Delta E=20 | 2000 時間後 | 3000 時間後 |

【0120】実施例24

イソホロンジイソシアネート環状トリマーからのMC樹脂の合成

攪拌器、温度計、還流管および窒素導入管を備えた200lの容器に、ベスタナト（登録商標）T1890（イソホロンジイソシアネートの環状トリマー、Huels）34.48kgおよび無水酢酸ブチル（水100ppm）40kgを入れ、窒素雰囲気下に70℃で攪拌して溶解する。これにZDOL（当量458）24.76kgを加え、反応混合物を温度が70℃になるまで攪拌下に保つ。その後で無水酢酸ブチル50mlに溶解したスズオクトエート3.45gを加える。反応混合物が5分間で透明になる。さらに3時間加熱したのち、20℃の粘度300cPの樹脂溶液をタンクに注ぐ。

【0121】実施例25

実施例24の製品の保存期限をブルックフィールド粘度測定により試験した。

【0122】

【表16】

| | 粘度 (cps, 20℃) |
|-------|---------------|
| 試験開始時 | 247 |
| 5日後 | 250 |
| 10日後 | 255 |
| 30日後 | 270 |

【0123】実施例26

実施例6のプレポリマーに実施例24のプレポリマー5重量部を加えた。実施例7と同様にしてパネルを作製し、実施例11-12と同様にテストした。汚れ除去効果を10ドロップ・テストにより評価した。結果を次に示す。

【0124】

【表17】

| | 布でクリーニング | 超音波浴でクリーニング |
|-------|----------|-------------|
| 実施例26 | ハロなし | ハロなし |

【0125】実施例26のポリマーフィルムのXPSスペクトルを図1、2および3に示す。特に、図1には、XPSスペクトル（A：引取角10°、B：引取角90°、それぞれサンプリング深さ約1-2nmおよび7-10nmに対応）。窒素の比アバンダンス（abundance）：A=4.3%、B=6.3%、理論（バルク）=7.6%；

【0126】図2aには、C1s領域におけるXPSスペクトルを示す（AおよびBスペクトルは図1に示した意味を有する）。294-293eVにおける高エネルギーシグナルはペルフルオロエーテル鎖によるものである。観察されたシグナル間の強度比の変化（フッ素-非フッ素）は、表面の組成物をさらにフッ素化された成分

の方へ移す。それよりもスペクトルの観察から既に明らかである。図3には、O1s領域におけるXPSスペクトルを示す（AおよびBスペクトルは図1に示した意味を有する）。535.5 eVにおける高エネルギーシグナルは、ペルフルオロエーテル鎖によるものである。観察されたシグナル間の強度比の変化（フッ素-非フッ素）は、表面の組成物をフッ素化された成分の方へさらに移す。それよりもスペクトルの観察から既に明らかである。

【0127】実施例27

実施例5の製品にEx24のプレポリマー5重量部を加えた。実施例7と同様にパネルを製作し、実施例11-12と同様にテストした。汚れ除去効果を10ドロップ・テストに従って評価した。結果を次に示す。

【0128】

| | 布でクリーニング | 超音波浴でクリーニング |
|---------------|-----------|-------------|
| 実施例8+実施例24の5部 | ハロなし | ハロなし |
| 実施例9+実施例24の5部 | 非常にわずかなハロ | 非常にわずかなハロ |

【0131】実施例29

実施例2、20および20Bのパネルをいくつか製作し、蒸気透過性により特性を調べ、次の結果を得た：ASTMF1249。

【0132】

【表20】

| | 蒸気透過性 (90% RH, T=38°C) g mm/mm ² 24h |
|--------|--|
| 実施例2 | 3.46 |
| 実施例20 | 3.39 |
| 実施例20B | 3.41 |

【0133】実施例30

実施例26の幾つかのパネルを、1000時間加速候試験（QUV）に付し、次いで実施例11-12のように試験した。QUV試験はASTMD2244とD253にしたがって行った。汚染除去特性は、10滴の試験により測定した。結果を以下に示す。

【表18】

| | 布でクリーニング | 超音波浴でクリーニング |
|-------|----------|-------------|
| 実施例27 | ハロなし | ハロなし |

【0129】実施例28

実施例8および9の製品に実施例24のプレポリマー5重量部を加えた。実施例7と同様にパネルを製作し、実施例11-12と同様にテストした。汚れ除去効果を10ドロップ・テストに従って評価した。結果を次に示す。

【0130】

【表19】

【0134】

【表21】

| | 布でクリーニング | 超音波浴でクリーニング |
|-------|----------|-------------|
| 実施例30 | ハロなし | ハロなし |

【0135】

【発明の効果】本発明によれば、耐溶剤性、非吸塵性、汚染除去性の組み合わせた改良特性、特に短時間で生じる高落書抵抗性を有する、（ペル）フルオロポリエーテル類ベースの組成物を得ることができる。

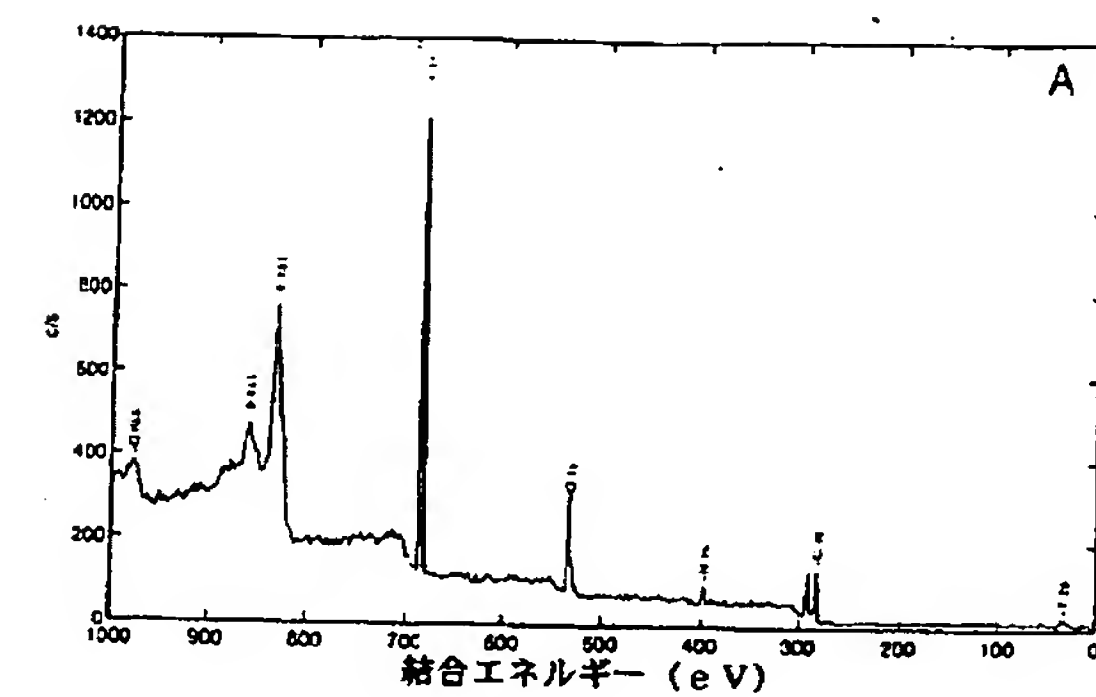
【図面の簡単な説明】

【図1】ポリマーフィルムのXPSスペクトルを示す図である。

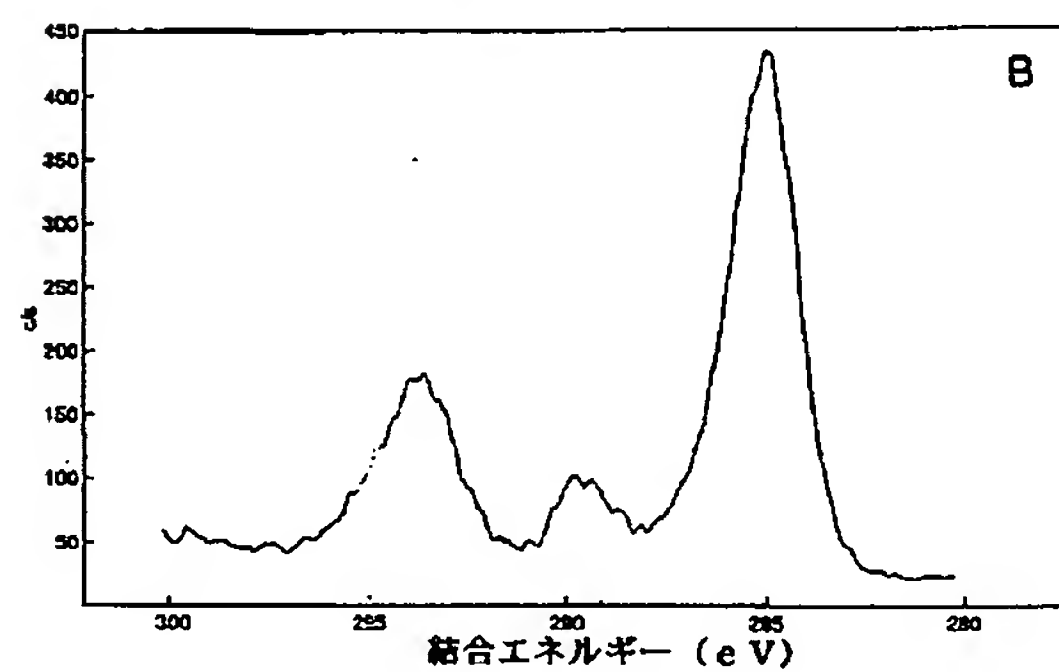
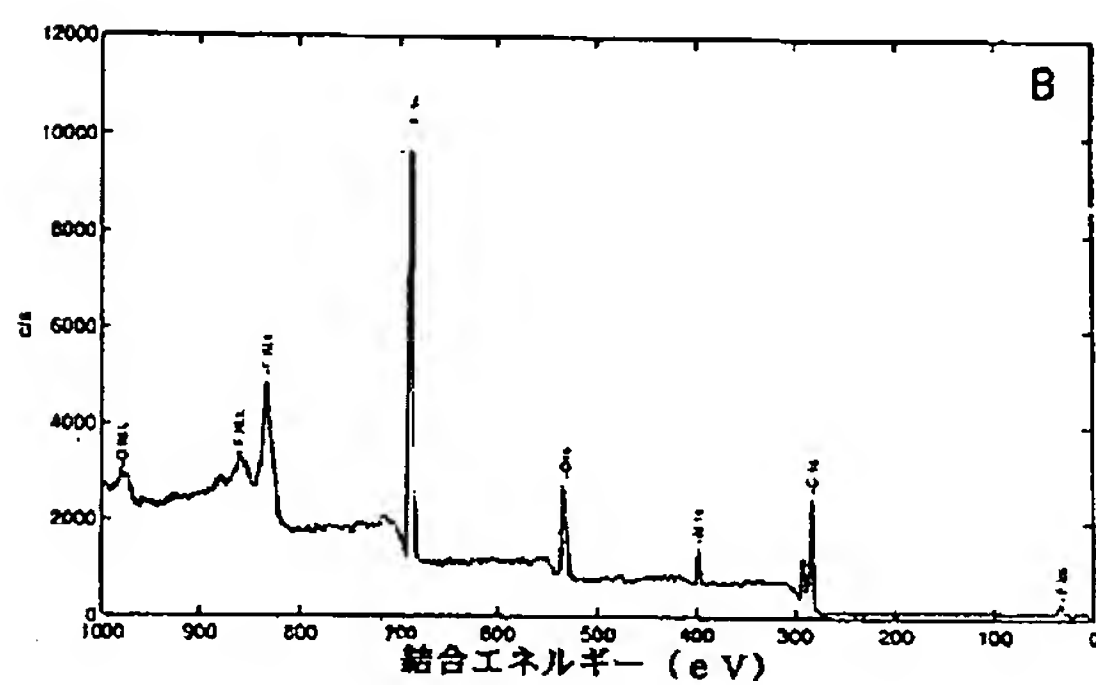
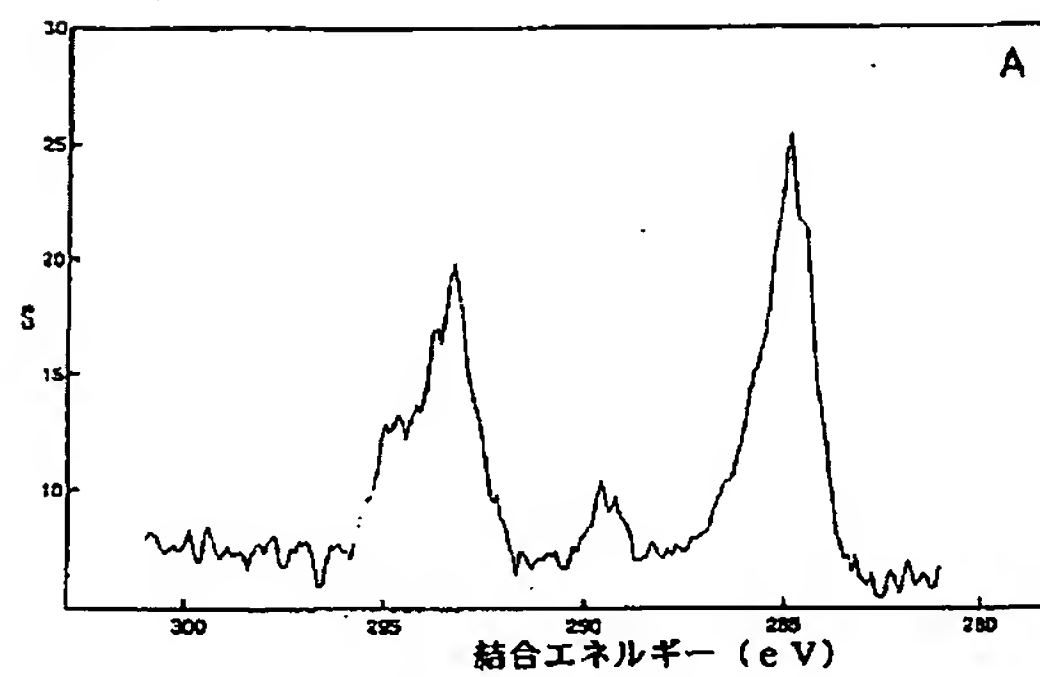
【図2】C1s領域におけるポリマーフィルムのXPSスペクトルを示す図である。

【図3】O1s領域におけるポリマーフィルムのXPSスペクトルを示す図である。

【図1】



【図2】



【図3】

